

Manual Codes (CPI/A-N): A08-M08; A10-E05; A12-E07C; A12-L02B2; G06-D06;  
G06-F03C; G06-F03D; L04-C05  
Manual Codes (EPI/S-X): U11-A06  
Polym r Indexing (PS):

<01>

\*001\* 018; P0226 P0282-R D01 D18 F30; S9999 S1627 S1605; M9999 M2095-R;  
L9999 L2391; L9999 L2095-R; K9790-R; K9847-R K9790  
\*002\* 018; ND01; ND07; Q9999 Q8684 Q8673 Q8606; Q9999 Q6791; B9999 B5094  
B4977 B4740; B9999 B5652 B3521 B3510 B3372; N9999 N6837 N6655;  
K9585 K9483; K9610 K9483; Q9999 Q7476 Q7330; B9999 B4386 B4240  
\*003\* 018; R01066 G2335 D00 F20 C- 4A O- 6A; A999 A475; K9665; K9905;  
B9999 B4466-R  
\*004\* 018; D01 D11 D10 D50 D63 D85 F27 F26 F89 F41; A999 A475  
\*005\* 018; D01 D11 D10 D50 D63 D87 F34 F89 F41; A999 A475  
\*006\* 018; D01 D19 D18 D33 D76 D50 D61-R-D93 B- 3A S- 6A; A999 A204  
\*007\* 018; D01 D11 D10 D23 D22 D31 D76 D45 D50 D69 D86 F19 CI 7A; A999  
A204  
\*008\* 018; D01 D11 D10 D19 D18 D31 D76 D50 D63 D89 F89 F41 F75; A999 A204  
\*009\* 018; D01 D11 D10 D19 D18 D50 D94 F33 F30; A999 A793  
\*010\* 018; D01 D11 D10 D19 D18 D33 D76 D50 D94 F32 F30; A999 A793

21/9/3

DIALOG(R)File 351:DERWENT WPI  
(c)1997 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

010333432 \*\*Image available\*\*

WPI Accession No: 95-235126/199531 XRPX Accession No: N95-183410

Rinsing method for photoresist - freezing rinsing liq. by applying  
liquefied carbon dioxide gas and then removing rinse liquid exposing  
resist

Patent Assignee: KAWASAKI STEEL CORP (KAWI )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Main IPC	Week
JP 7142333	A	19950602	JP 93158928	A	19930629	H01L-021/027	199531 B

Priority Applications (No Kind Date): JP 93158928 A 19930629

Patent Details:

Patent	Kind	Lan	Pg	Filing Notes	Application	Patent
JP 7142333	A		7			

Abstract (Basic): JP 7142333 A

The rinsing method involves flushing of development liquid which formed a  
resist (3) exposed by a predetermined pattern with rinsing liquid .  
Liquified carbon dioxide (6) and applied over the rinsing liquid on the  
resist formed over a substrate (1) separated by a thin film (2). The  
liquified carbon dioxide is cooled and freezes the rinsing liquid which is  
then removed by exposing the resist.

ADVANTAGE - Prevents collapsing of resists pillars which have high aspect  
ratio withstanding effect of surface tensile force.

Dwg.3/8

Title Terms: RINSE; METHOD; PHOTORESIST ; FREEZE; RINSE; LIQUID; APPLY;  
LIQUEFY; CARBON; DI; OXIDE; GAS; REMOVE; RINSE; LIQUID; EXPOSE; RESIST

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-142333

(43)公開日 平成7年(1995)6月2日

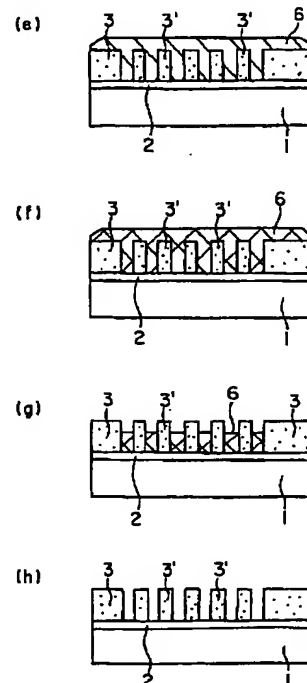
(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/027				
G 0 3 F 7/30		7124-2H		
7/32	5 0 1	7124-2H		
		7352-4M	H 0 1 L 21/ 30	5 7 0
		7352-4M		5 7 2 B
審査請求 未請求 請求項の数6 OL (全 7 頁)				
(21)出願番号	特願平5-158928		(71)出願人	000001258
(22)出願日	平成5年(1993)6月29日			川崎製鉄株式会社
				兵庫県神戸市中央区北本町通1丁目1番28号
			(72)発明者	小林 俊一
				東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 川崎製鉄株式会社東京本社内
			(74)代理人	弁理士 長谷川 芳樹 (外3名)

(54)【発明の名称】 レジストの現像・リンス方法及びその装置

## (57)【要約】

【目的】 レジストパターン（レジスト柱）の倒壊現象を防止することにある。

【構成】 まず、所定のパターンに露光されたレジスト3を現像液によって現像し、現像液をリンス液によって洗い流す。次に、この上に液化炭酸ガス6を滴下・塗布し、リンス液を液化炭酸ガス6に置換する（図3（e））。そして、この液化炭酸ガス6を冷却して凍結させた後（図3（f））、昇華させることによって、リンス液を除去する（図3（g）、（h））。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 露光されたレジストを現像する工程と、現像後のレジストをリンスする工程と、このレジストに残存するリンス液を除去する工程とを有するレジストの現像・リンス方法において、

前記リンス液が除去されて前記レジストが露出する前に、このリンス液を凍結させる工程を実施することを特徴とするレジストの現像・リンス方法。

【請求項2】 前記リンス液を凍結させる工程の前に、このリンス液を昇華用リンス液に置換する工程を実施することを特徴とする請求項1記載のレジストの現像・リンス方法。

【請求項3】 前記リンス液を除去する工程では、凍結された前記リンス液を昇華させることを特徴とする請求項2記載のレジストの現像・リンス方法。

【請求項4】 露光されたレジストを現像する工程と、現像後のレジストにリンスを施す工程と、このレジストに残存するリンス液を除去する工程とを有するレジストの現像・リンス方法において、

前記リンス液が除去され前記レジストが露出する前に、このレジストを冷却して、このレジスト表面にリンス液凍結体を成膜する工程と、

前記レジストの冷却を継続しつつ、このレジストを上方から加熱することにより、このレジスト表面のリンス液凍結体を蒸発させる工程と、

を含むことを特徴とするレジストの現像・リンス方法。

【請求項5】 露光されたレジストに対して、現像・リンスを施す現像・リンス装置であって、現像すべきウエハを収容する収容室と、この収容室内に配設され、前記現像すべきウエハを載置する載置台と、この載置台上のウエハに昇華用リンス液を塗布する塗布手段と、この載置台を冷却する冷却手段と、前記収容室内部の圧力を制御する圧力制御手段とを備えることを特徴とする現像・リンス装置。

【請求項6】 露光されたレジストに対して、現像・リンスを施す現像・リンス装置であって、現像すべきウエハを収容する収容室と、この収容室内に配設され、前記現像すべきウエハを載置する載置台と、この載置台を冷却する冷却手段と、前記載置台上に載置されたウエハを上方から加熱する加熱手段とを備えることを特徴とする現像・リンス装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、所定のパターンに露光されたフォトリソグレイに対して、現像・リンスを施すレジストの現像・リンス方法及びその装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 半導体素子の微細化に伴い、細くシャープなパターンを得るため、エッチング方法もウェットエッチングからケミカルドライエッチング、さらにRIE

(リアクティブイオンエッチング)へと変遷してきた。しかし、これらのドライエッチング方法では、レジストもエッチングされるため、パターンの寸法は細くなっても高さはあまり低くできない。このため、要求されるレジストパターンのアスペクト比が非常に高いものとなってきている。

【0003】 一方、レジストの現像・リンス工程は従来と変わらず、回転ステージ上に半導体ウエハをセットし、現像液を盛った後、リンス液を流してレジストに残った残留液を回転乾燥(スピン・ドライ)するものである。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 この方法では、現像されたレジスト3上にリンス液5が満された状態から乾燥を始め(図8(a))、途中で、レジストパターンを構成するレジスト柱3'がリンス液5から露出した際に(図8(b))、リンス液-レジスト界面に表面張力が働く。この表面張力によって、各レジスト柱3'に働く力は、アスペクト比に大きく依存し、図8(c)のように、この力を受けたレジスト柱3'は、倒れ、曲がり、剥がれといった倒壊現象を引き起こすことになる。この倒壊現象が生じるアスペクト比は、5以上とも7以上とも言われているが、レジストのヤング率やリンス液の種類に依存して変化する。256M~1GDRAMレベル以上のデバイスでは、素子の微細化に伴い、パターンのアスペクト比は、この領域に達するようになる。

【0005】 この倒壊現象を避ける手段としては、レジストのヤング率の向上、有機溶剤系のリンス液を使用するなどの方法がある。しかし、ヤング率の向上と耐ドライエッチ性、パターン解像性等を共に成立させることは困難であり、現在、適当なレジスト材料が存在しないのが現状である。また、有機溶剤系のリンス液は、コスト高、危険性、扱いにくさなどの問題があり、使用する場合には量産上問題が大きい。さらに、ドライ現像によって、この倒壊現象を避けようとする試みがあるが、寸法制御など、実用レベルには至っていない。

【0006】 そこで、本発明は、このような課題を解決すべくなされたものであり、その目的は、このようなレジストパターン(レジスト柱)の倒壊現象を防止するレジストの現像・リンス方法及びその装置を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 そこで、本発明にかかるレジストの現像・リンス方法は、露光されたレジストを現像する工程と、現像後のレジストをリンスする工程と、このレジストに残存するリンス液を除去する工程とを有するレジストの現像・リンス方法において、リンス液が除去されてレジストが露出する前に、このリンス液を凍結させる工程を実施することを特徴とする。

【0008】 また、リンス液を凍結させる工程の前に、

3

このリンス液を昇華用リンス液に置換してもよく、この後のリンス液を除去する工程では、凍結されたリンス液を昇華させることが望ましい。

【0009】また、本発明にかかる他方のレジストの現像・リンス方法では、リンス液が除去されてレジストが露出する前に、現像によってパターン化されたレジストの表面を冷却して、このレジスト表面にリンス液凍結体を成膜する工程を実施する。そして、このレジストの冷却を継続しつつ、このレジストを上方から加熱して、このレジスト表面のリンス液凍結体を蒸発させる工程を実施する。

【0010】本発明にかかるの現像・リンス装置は、処理すべきウエハを収容する収容室を有し、この収容室内には、処理すべきウエハを載置する載置台を配設する。そして、この載置台を冷却する冷却手段、及び、収容室内部の圧力を制御する圧力制御手段を備えて構成する。

【0011】また、本発明にかかる他方の現像・リンス装置は、現像すべきウエハを収容する収容室を有し、この収容室内には、現像処理すべきウエハを載置する載置台を配設する。そして、この載置台上のウエハに昇華用リンス液を塗布する塗布手段、この載置台を冷却する冷却手段、及び、この載置台上に載置されたウエハを上方から加熱する加熱手段を備えて構成する。

【0012】

【作用】前述したように、レジストに残るリンス液を除去すると、リンス液の水位が徐々に低下し、レジスト柱の頭部がリンス液面から顔を出す状態になる。この際、リンス液の表面張力が作用して倒壊現象が生じる。そこで、本発明のレジストの現像・リンス方法では、この残存するリンス液を凍結して固体の状態にすることにより、レジスト柱に対して表面張力が働かなくなるようにした。また、凍結したリンス液を除去する方法として、「昇華現象」を用いる。すなわち、この凍結したリンス液を「昇華」させれば、液相状態を経ないで気化できるので、レジスト柱に表面張力が働くことはない。

【0013】また、リンス液としては、純水が用いられることが多い。この場合、まず、レジストを冷却すると、このレジストと接触しているレジスト表面のリンス液から凍り始める。したがって、冷却初期の段階では、レジスト表面にはリンス液が凍結した薄膜状のリンス液凍結体が形成される。この後、レジストの冷却を継続しつつ、レジストを上方から加熱すると、リンス液凍結体の外側の面から徐々に溶け始めるが、リンス液凍結体の内側の面（レジスト柱と接触している面）は、依然としてリンス液凍結体で覆われた状態となっている。このため、溶けたリンス液がレジスト柱間の底部に垂れて溜まる前に急速に蒸発乾燥させれば、このレジスト柱に表面張力が働くことはない。

【0014】また、現像・リンス装置では、塗布手段から塗布された昇華用リンス液を冷却手段で冷却した後、

4

収容室内部の圧力を圧力制御手段によって変化させて、「昇華現象」を生じさせる。

【0015】さらに、他方の現像・リンス装置では、冷却手段によって載置台を冷却することで、ウエハ上のレジストを間接的に冷却する。これによって、レジスト表面に、リンス液凍結体の薄膜が形成される。そして、加熱手段によって、このレジストを上方から加熱することで、残ったリンス液が蒸発し、リンス液凍結体もその外側の面から蒸発を開始し、前述した方法が実現される。

【0016】

【実施例】以下、各実施例を添付図面に基づいて説明する。

<実施例1>まず、図1に、本実施例で使用するレジストの現像・リンス装置を示す。この装置は、密閉状態を形成できる収容室11を備えており、この内部に、現像処理を施すウエハAをセットする。ウエハAは、ウエハチャック12上に固定しており、ウエハチャック12には、収容室11外部から凍結用冷媒13が送られ、ウエハチャック12上のウエハAを、所定の温度に冷却することができる。この凍結用冷媒13としては、液化窒素、ダイキンのフッリナート、液化ヘリウムなどが使用に適する。また、圧力制御装置14を備えており、この装置によって、収容室11内に、所定の加圧雰囲気形成する。さらに、ウエハチャック12の上部には、塗布口15を設けており、この塗布口15を介して、ウエハチャック12上のウエハA表面に、現像液、リンス液、或いは昇華用リンス液などを塗布するものである。

【0017】ここで、この現像・リンス装置を用いて実施する現像・リンス方法を工程順に説明する。

【0018】まず、半導体基板1上に被エッチング材料2を形成し、この上層部にレジスト3を塗布する（図2（a））。次に、レジスト3に対し、マスク材を介して1線などを照射し、このレジスト3を所定のパターンに露光する（図2（b））。そして、この後、現像・リンス工程に入る。

【0019】まず、ウエハAを構成する半導体基板1を、図1に示したウエハチャック12上に固定する。そして、塗布口15から現像液4を塗布し、半導体基板1上のレジスト3を現像する（図2（c））。この現像によって、レジスト3の可溶部が溶解して、レジストパターンを構成する多数のレジスト柱3'が形成される。

【0020】次に、このレジスト3上には、現像後の現像液残渣等が残存するため、塗布口15からリンス液（純水）5を塗布して、これらを十分に洗い流す。このリンス工程によって、現像液残渣等は洗い流され、レジスト3上にはリンス液5が残ることになる（図2（d））。

【0021】次に、リンス液5の乾燥を実施するが、この前に、ウエハチャック12に凍結用冷媒13を送り、半導体基板1を-50℃に冷却すると共に、圧力制御装

5

図14によって収容室11内の気圧を5.2気圧に加圧する。このように、収容室11内に、加圧、冷却雰囲気形成した後、塗布口15から昇華用リンス液として液化炭酸ガス6を滴下・塗布し、レジスト3上のリンス液5を液化炭酸ガス6に置換する(図3(e))。

【0022】次に、収容室11内の温度を-78.5℃以下(例えば-80℃)にさらに冷却して、この液化炭酸ガス6を凍結させる(図3(f))。

【0023】次に、このような冷却、加圧操作を停止して、収容室11を徐々に大気開放すると、内部気圧が1気圧程度に戻り、また、内部温度も-78.5℃以上に上昇する。炭酸ガスの昇華温度は、-78.5℃であるので、この凍結し固化した液化炭酸ガス6の昇華が進行し(図3(g))、最終的には、全ての液化炭酸ガス6が除去される(図3(h))。

【0024】この後、ウエハAは、温度変換ユニット(図示せず)において室温に戻され、次工程に送られる。

【0025】本実施例では、ウエハチャック12を冷却する方法として、凍結用冷媒13を流して冷却する例を示したが、この他にも、ウエハチャック12に熱伝素子(ペルチェ素子)を内蔵させこの冷却作用を利用する方法、低温冷気を送る方法、ウエハを冷却用ステージに移動して冷やす方法、或いは、図7に示すように、ウエハチャック12の外側に嵌合する半円環形状を有する、熱容量の大きなクランプ30を冷却しておき、ウエハチャックに接触させる方法などが挙げられる。

【0026】また、凍結した液化炭酸ガス6を昇華させる場合には、一般に低圧、加熱雰囲気で行うが、この際の加熱方法としては、ウエハチャック12に熱媒(オイル、熱ガスなど)を送る方法、高温蒸気を送る方法、ウエハを加熱用ステージに移動して加熱する方法、高出力のランプで加熱する方法、マイクロ波で加熱する方法、或いは、図7に示したクランプ30を加熱しておき、ウエハチャックに接触させる方法などが挙げられる。

【0027】また、他の昇華用リンス液としては、アセチレンなどを用いることも可能である。

【0028】＜実施例2＞また、他の実施例を示す。図4に、この実施例で使用するレジストの現像・リンス装置を示す。この装置は、収容室11の上部に、ウエハチャック12上のウエハAを上方から加熱する赤外線ランプ16を備えている。なお、図1に示した装置と基本構造は同一であり、同一の構成要素には同一の参照番号を付し、説明は省略する。

【0029】次に、この現像・リンス装置を用いて実施する現像・リンス方法を工程順に説明する。露光までの工程は、前述した実施例と同一であり、現像工程以降を説明する。

【0030】まず、ウエハAを構成する半導体基板1を、図4に示したウエハチャック12上に固定する。そ

6

して、塗布口15から現像液4を塗布し、半導体基板1上のレジスト3を現像する(図5(a))。この現像によって、レジスト3の可溶部が溶解して、レジストパターンを構成する多数のレジスト柱3'が形成される。

【0031】次に、このレジスト3上には、現像後の現像液残渣等が残存するため、塗布口15からリンス液(純水)5を塗布して、これらを十分に洗い流す。このリンス工程によって、現像液残渣等は洗い流され、レジスト3上にはリンス液5が残る(図5(b))。

【0032】次に、リンス液5の乾燥を実施するが、この前に、ウエハチャック12に対して、凍結用冷媒13として-20℃のフロリナートを送り、ウエハチャック12を急速に冷却する。この冷却によって半導体基板1及びその上層のレジスト3が冷却される。この結果、レジスト表面とリンス液表面には、リンス液5が凍結したリンス液凍結体5'が薄膜状に形成される(図5(c))。なお、リンス液凍結体5'の形成態様としては、図5(c')に示すように形成される場合もある。

【0033】適当な厚さ(100~500オングストローム程度)にリンス液凍結体5'が形成されたところで、レジスト3の表面を、赤外線ランプ16によって緩やかに加熱し、このリンス液表面に成膜されたリンス液凍結体5'を溶解する(図6(d))。こうして、凍結されていないリンス液が表面に露出され、蒸発が可能となる。なお、残りのリンス液5は、この加熱によってそのまま蒸発させるが(図6(e))、スピンドライによって、残存するリンス液を飛散させてもよい。

【0034】次に、ウエハチャック12の冷却を続けた状態で、レジスト3の表面を赤外線ランプ16によって急速に加熱し、リンス液凍結体5'の溶解によって生じるリンス液が、この底面に垂れて溜まる前に、瞬時に蒸発させる。このように、レジスト3をウエハチャック12によって下方から冷却しつつ、上方から急速に加熱することで、リンス液凍結体5'はその外側の面から順に蒸発していき、リンス液凍結体5'は全て除去される(図6(f))。

【0035】この後、ウエハAは、温度変換ユニット(図示せず)において室温に戻され、次工程に送られる。

【0036】本実施例における図6(d)、(e)では、特に図示は省略したが、レジスト3、もしくはレジスト柱3'の上部に、リンス液凍結体5'が薄く残る場合もある。

【0037】また、本実施例では、レジスト3の表面を赤外線ランプ16によって加熱する例を示したが、この他にも、高温熱気を送る方法、マイクロ波で加熱してもよい。

【0038】また、ウエハチャックを冷却する方法としても、実施例1で例示した他の方法で行なうことも可能である。

7

【0039】このように、上記各実施例で示した方法によれば、従来から使用しているレジスト、現像液、リンス液で、アスペクト比の高いレジストパターンを、倒壊現象を発生せずに確実に得ることができるので、開発コスト、開発TATが有利である。また、有機溶剤系のリンス液を用いる場合に比べ、毒性などの安全性の面で任台が少ないなどの利点がある。さらに、いずれのレジスト、現像液、リンス液を選択しても、同じような結果を得ることができるため、開発コスト、開発TATが有利である。

【0040】

【発明の効果】以上説明したように、本発明にかかるレジストの現像・リンス方法によれば、リンス液が除去されて、形成されたレジスト柱が露出する前に、このリンス液を凍結することとしたので、レジスト柱に対し、このリンス液による表面張力が働くことはない。従って、昇華現象などを利用してこの凍結したリンス液を除去することにより、この表面張力が原因となって生じていた、アスペクト比の高いレジスト柱の倒壊現象を防止することが可能となる。

【0041】また、現像・リンス装置によれば、昇華用リンス液を冷却手段で冷却した後、収容室内部の圧力を圧力制御手段によって変化させることにより、リンス液を昇華させることができ、前述した方法が実現され、アスペクト比の高いレジスト柱の倒壊現象を防止することが可能となる。

【0042】さらに、他方の現像・リンス装置によれば、冷却手段によって、レジスト表面にリンス液凍結体の薄膜を形成でき、加熱手段によって、このリンス液凍

8

結体を外側から急速に蒸発させるので、形成されたレジスト柱に表面張力が作用することはなく、前述した倒壊現象を防止することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1にかかる現像・リンス装置を示す概略構成図である。

【図2】(a)～(d)は、実施例1にかかる現像・リンス方法を順に示す工程図である。

【図3】(e)～(h)は、図2に続き、現像・リンス方法を順に示す工程図である。

【図4】実施例2にかかる現像・リンス装置を示す概略構成図である。

【図5】(a)～(c)は、実施例2にかかる現像・リンス方法を順に示す工程図である。

【図6】(d)～(f)は、図5に続き、現像・リンス方法を順に示す工程図である。

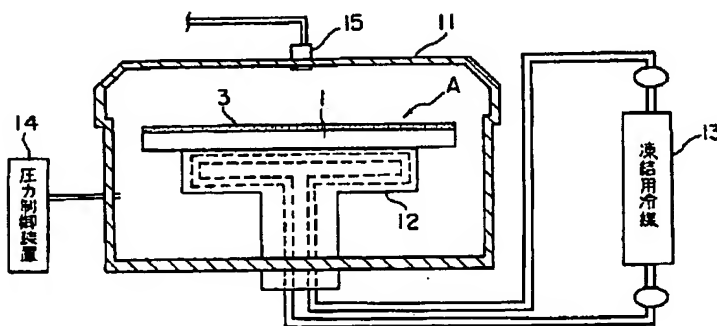
【図7】ウエハチャックの他の冷却機構を示す説明図である。

【図8】(a)～(c)は、レジスト柱が倒壊する現象を、工程順に示す説明図である。

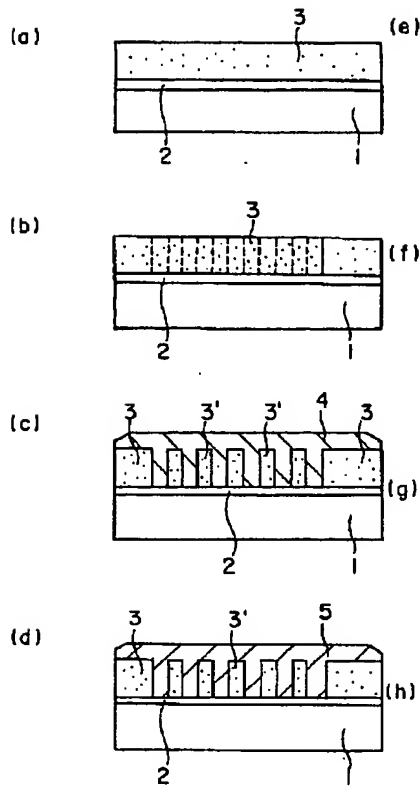
【符号の説明】

1…半導体基板、2…薄膜、3…レジスト、3'…レジスト柱、4…現像液、5…リンス液、5'…リンス液凍結体、6…液化炭酸ガス（昇華用リンス液）、11…収容室、12…ウエハチャック（載置台）、13…凍結用冷媒（冷却手段）、14…圧力制御装置（圧力制御手段）、15…塗布口（塗布手段）、16…赤外線ランプ（加熱手段）。

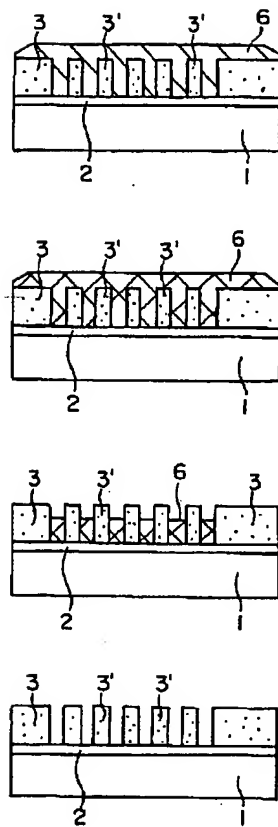
【図1】



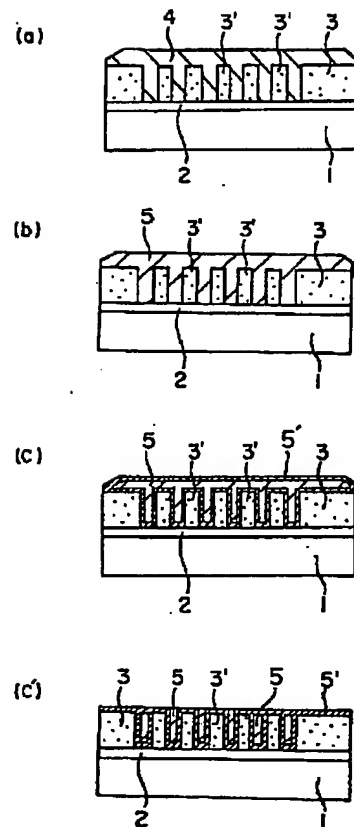
【図2】



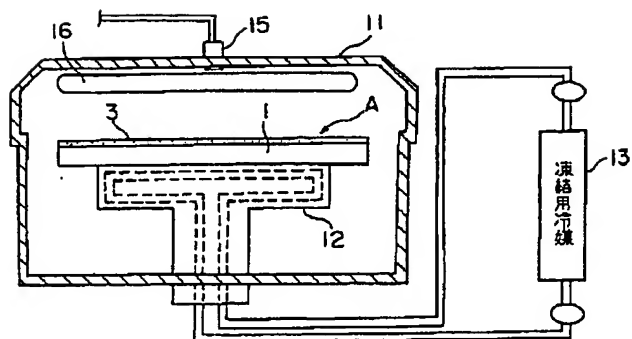
【図3】



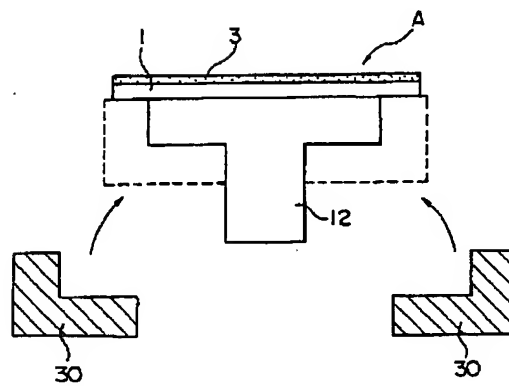
【図5】



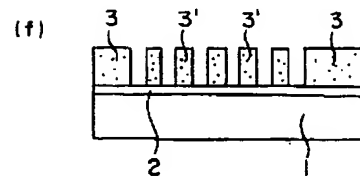
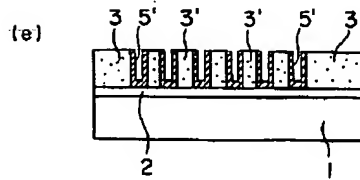
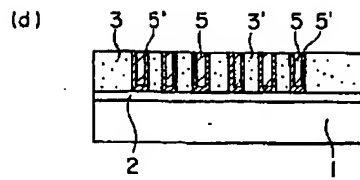
【図4】



【図7】



【図6】



【図8】

